

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-000462

(43)Date of publication of application : 07.01.2000

(51)Int.Cl.

B01J 20/22
B65D 81/26
// C08L 47/00

(21)Application number : 10-168629

(71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(22)Date of filing : 16.06.1998

(72)Inventor : TOMITA KAZUYUKI

IWAI TATSUO

HIMESHIMA TOMOHARU

WATANABE TETSUSHI

BABA JUNKO

(54) OXYGEN ABSORBENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To decrease further the deoxidization time of an oxygen absorbent.

SOLUTION: The deoxidization time is remarkably decreased by mixing at least one kind of salt selected from a group composed of Cu, Fe, Co, Ni, Cr and Mn and at least one kind of salt selected from a group composed of Ca, Pb and Zn with an aliphatic hydrocarbon having an unsaturated group and/or an unsaturated fatty acid compound.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

20.05.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-462

(P2000-462A)

(43) 公開日 平成12年1月7日(2000.1.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード(参考)
B 0 1 J 20/22		B 0 1 J 20/22	A 3 E 0 6 7
B 6 5 D 81/26		B 6 5 D 81/26	R 4 G 0 6 6
// C 0 8 L 47/00		C 0 8 L 47/00	4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平10-168629

(22) 出願日 平成10年6月16日(1998.6.16)

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 富田 和幸

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

(72) 発明者 岩井 辰雄

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

(72) 発明者 姫嶋 智晴

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸素吸収剤

(57) 【要約】

【課題】 酸素吸収剤の脱酸素時間をより一層短縮する。

【解決手段】 本発明は、不飽和基を有した脂肪族炭化水素および／または不飽和脂肪酸化合物に、Cu、Fe、Co、Ni、Cr、Mnからなる群から選ばれる少なくとも1種の塩と、Ca、Pb、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種の塩を混合することにより、脱酸素時間の大幅な短縮を実現する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 不飽和基を有した脂肪族炭化水素および／または不飽和脂肪酸化合物及び Cu、Fe、Co、Ni、Cr、Mn からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の塩と Ca、Pb、Zn からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の塩からなることを特徴とする液状物を担体に担持した酸素吸収剤。

【請求項 2】 Cu、Fe、Co、Ni、Cr、Mn からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の塩／Ca、Pb、Zn からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の塩の金属重量比が 1/0.01～1/40 の範囲であることを特徴とする請求項 1 記載の酸素吸収剤。

【請求項 3】 不飽和基を有した脂肪族炭化水素および／または不飽和脂肪酸化合物が不飽和基を有した液状炭化水素オリゴマーであることを特徴とする請求項 1 記載の酸素吸収剤。

【請求項 4】 不飽和基を有した液状炭化水素オリゴマーが液状ブタジエンオリゴマーであることを特徴とする請求項 3 記載の酸素吸収剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は酸素、無機ガス・有機ガスならびに水分等の吸収機能を有して、金属部品、電子部品、電気部品、精密部品、磁気・光学部品、宝飾品、兵器、航空機類、自動車、ガラス、ゴム製品、写真フィルム、食品、医薬品、押し花、絵画、古文書、出土品等の保存に用いられる酸素吸収剤に関する。

【0002】

【従来の技術】酸素吸収剤として金属粉、カテコール、アスコルビン酸等を主成分としたものが知られている。しかし、これらの酸素吸収剤は酸素を吸収するのに水分を必要とするために系内が高湿度であることが要求され、保存対象が限られていた。そのため、酸素吸収において水分を必要としない酸素吸収剤が求められ、特公 62-60936 に不飽和脂肪酸又は不飽和脂肪酸を含む油脂を被酸化主剤とし触媒として遷移金属を加えた脱酸素剤が、特開平 4-29741 に不飽和基を有した脂肪族炭化水素および／または不飽和脂肪酸化合物を被酸化主剤とし触媒として遷移金属を加えた酸素吸収剤が開示されている。これに対し、系内の酸素濃度を、酸素が実質的に無視できる酸素濃度 0.1% 以下に下げするのに要する脱酸素時間を、より短時間にして効率化する高性能化が望まれていた。また、このように酸素吸収速度を向上させることにより、酸素吸収剤の使用量を低減し、酸素吸収剤のサイズを小さくできるため、昨今の省資源、省エネルギー化に通じ、その技術の達成が望まれていた。更に、かかる酸素吸収剤は、少量の酸素を吸収した後は酸素吸収速度が遅くなり脱酸素時間が大幅に延びてしまうが、製造中に酸素と全く触れさせないようにすることは困難であり、また、実際に使用する場合、一定数

量の酸素吸収剤の封入された袋から必要量取り出した後に残りを保存しておく場合等においても、酸素と全く触れさせないようにすることは難しく、酸素と触れさせないためには窒素等の不活性ガス雰囲気下で取り扱わなければならない、ハンドリングが不便であるといった問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、不飽和基を有した脂肪族炭化水素および／または不飽和脂肪酸化合物を被酸化主剤として用いる酸素吸収剤の酸素吸収速度の向上を目的とする。更に、本発明は、製造中および使用に際し少量の酸素を吸収した場合でも酸素吸収速度が余り低下しないハンドリングに優れた酸素吸収剤を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】発明者らは上記の目的を達するためには被酸化主剤である不飽和基を有した脂肪族炭化水素および／または不飽和脂肪酸化合物に、非遷移金属の Ca、Pb、Zn からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の塩を単独で加えただけでは酸素吸収は全く促進されないにも関わらず、遷移金属の Cu、Fe、Co、Ni、Cr、Mn からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の塩と共に非遷移金属の Ca、Pb、Zn からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の塩を混合することで酸素吸収速度が大幅に向上することを見出し本発明を完成させるに至った。そして驚くべきことに、被酸化主剤である不飽和基を有した脂肪族炭化水素および／または不飽和脂肪酸化合物に、遷移金属の Cu、Fe、Co、Ni、Cr、Mn からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の塩と共に非遷移金属の Ca、Pb、Zn からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の塩を混合することで、少量の酸素を吸収した後の酸素吸収速度の低下を抑制することも実現した。

【0005】すなわち、本発明は、不飽和基を有した脂肪族炭化水素および／または不飽和脂肪酸化合物及び Cu、Fe、Co、Ni、Cr、Mn からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の塩と Ca、Pb、Zn からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の塩からなることを特徴とする液状物を担体に担持した酸素吸収剤で、Cu、Fe、Co、Ni、Cr、Mn からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の塩／Ca、Pb、Zn からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の塩の金属重量比が 1/0.01～1/40 の範囲で、また、不飽和基を有した脂肪族炭化水素および／または不飽和脂肪酸化合物が不飽和基を有した液状炭化水素オリゴマーで、更に不飽和基を有した液状炭化水素オリゴマーが液状ブタジエンオリゴマーである酸素吸収剤である。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる被酸化主剤である不飽和基を有した脂肪族炭化水素としては、液状ブ

タジエンオリゴマー、液状イソブレンオリゴマー、スクアレン、液状アセチレンオリゴマー、液状ペンタジエンオリゴマー、液状オリゴエステルアクリレート、液状ブテンオリゴマー、液状BR、液状SBR、液状NBR、液状クロロブレンオリゴマー、液状サルファイドオリゴマー、液状イソブチレンオリゴマー、液状ブチルゴム、液状シクロペンタジエン系石油樹脂、液状オリゴスチレン、液状ヒドロキシポリオレフィンオリゴマー、液状アルキド樹脂、液状不飽和ポリエステル樹脂、天然ゴム等の液状低・中分子ポリマーが挙げられる。

【0007】不飽和脂肪酸化合物としては、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、パリナリン酸、ダイマー酸等の不飽和脂肪酸、およびこれらのエステルを含有する油脂や金属塩が挙げられる。また、不飽和脂肪酸として植物油、動物油から得られる脂肪酸、すなわち、アマニ油脂肪酸、大豆油脂肪酸、桐油脂肪酸、糠油脂肪酸、胡麻油脂肪酸、綿実油脂肪酸、菜種油脂肪酸やトール油脂肪酸等も用いられる。中でも、液状ブタジエンオリゴマーが、酸素吸収後の発生ガス量および臭気が少ない好ましい。

【0008】また、これらの不飽和基を有した脂肪族炭化水素および／または不飽和脂肪酸化合物は必ずしも単一物質である必要はなく、二種以上の混合物であっても良いし、共重合していても良い。また、その製造時に混入してくる溶媒等の少量の不純物は、常識的な範囲で許容される。また、本発明に用いられる不飽和基を有した脂肪族炭化水素および／または不飽和脂肪酸化合物は不飽和基以外の置換基を持ってもよい。例えば、脂環族炭化水素基、芳香族炭化水素基、ハロゲン基、ヒドロキシル基、ヒドロペルオキシ基、エポキシ基、オキシ基、カルボニル基、ヒドロキシメチル基、エーテル基、カルボキシ基、エステル基、アシル基、アミノ基、イミノ基、ニトリル基、ニトロ基、ニトロソ基、アミド基、イミド基、シアノ基、イソシアノ基、シアネート基、イソシアナート基、ジアゾ基、アジド基、ヒドラジノ基、アゾ基、チオ基、チオキシ基、メルカプト基、チオカルボニル基、スルホニル基、スルフィニル基、スルホン基、チオシアナート基、イソチオシアナート基、複素環基などの官能基により置換されていても良い。

【0009】本発明に用いられるCu、Fe、Co、Ni、Cr、Mnからなる群から選ばれる少なくとも1種の塩は、上記の不飽和基を有した脂肪族炭化水素および／または不飽和脂肪酸化合物が酸素により酸化される際に、触媒的に酸化速度を上昇させることにより酸素吸収速度を向上させる。Cu、Fe、Co、Ni、Cr、Mnの塩としては、硫酸塩・塩化物塩・硝酸塩等の無機塩、脂肪酸塩・ナフテン酸塩・ロジン酸塩・アセチルアセトン金属塩等の有機塩、アルキル金属化合物等が例示される。Cu、Fe、Co、Ni、Cr、Mnの塩の中でも、酸素吸収促進性能・安全性を考慮するとFeおよび／またはMnの塩が好ましい。

び／またはMnの塩が好ましい。

【0010】本発明に用いられるCa、Pb、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種の塩は、Cu、Fe、Co、Ni、Cr、Mnからなる群から選ばれる少なくとも1種の塩と併用することにより、不飽和基を有した脂肪族炭化水素および／または不飽和脂肪酸化合物の酸素吸収速度を更に向上させる。また、Ca、Pb、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種の塩は、Cu、Fe、Co、Ni、Cr、Mnからなる群から選ばれる少なくとも1種の塩とは異なり、単独で不飽和基を有した脂肪族炭化水素および／または不飽和脂肪酸化合物に混合しても酸素吸収を促進する効果が実質無く助触媒的な働きをする。Ca、Pb、Znの塩としては、硫酸塩・塩化物塩・硝酸塩等の無機塩、脂肪酸塩・ナフテン酸塩・ロジン酸塩・アセチルアセトン塩等の有機塩、アルキル化合物等が例示される。Ca、Pb、Znの塩の中でも、酸素吸収促進性能・安全性を考慮するとZnの無機塩または有機塩が好ましい。

【0011】本発明に用いられる担体物質としては、表面積が大きくCu、Fe、Co、Ni、Cr、Mnからなる群から選ばれる少なくとも1種の塩とCa、Pb、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種の塩を含んだ被酸化主剤と酸素との接触面積を広げるものであれば特に限定するものではないが、天然パルプ、合成パルプからなる紙や合成紙、不織布、多孔フィルム、シリカ、アルミナ、マグネシア、チタニア、活性炭、モレキュラーシーブス等の合成ゼオライト、モルデナイト、エリオナイト等の天然ゼオライト、パーライト、活性白土等の粘土鉱物、ハイドロタルサイト等の層状化合物等が例示される。また、担体物質として、ガス吸収剤または脱湿剤に選定されているものを選び、担体にガス吸収能または脱湿能を持たせることも実用的な使用方法である。

【0012】本発明の酸素吸収剤における各成分の割合は、被酸化主剤およびCu、Fe、Co、Ni、Cr、Mnからなる群から選ばれる少なくとも1種の塩とCa、Pb、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種の塩の合計100重量部中にCu、Fe、Co、Ni、Cr、Mnからなる群から選ばれる少なくとも1種の塩の金属重量が0.001～2重量部、好ましくは0.005～1重量部、より好ましくは0.01～0.5重量部の範囲であり、担体物質は1～1000重量部の範囲である。また、Cu、Fe、Co、Ni、Cr、Mnからなる群から選ばれる少なくとも1種の塩／Ca、Pb、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種の塩の金属重量比は、1/0.01～1/40、好ましくは1/0.05～1/30、より好ましくは1/0.1～1/20の範囲である。

【0013】本発明の酸素吸収剤の使用量としては、少なくとも保存期間中における系内雰囲気を実質的に無酸素状態に保つために必要な量であり、好ましくはその量

の 1. 1 ~ 10 倍の量である。ここで実質的に無酸素状態とは、酸素濃度 5 % 以下、好ましくは 1 % 以下、さらに好ましくは 0. 1 % 以下をいう。

【0014】本発明の酸素吸収剤は、ガス吸収剤、脱湿剤および調湿剤と混合して用いることも可能である。これらの単一剤あるいは混合物は適宜、粉体、顆粒、錠剤やシート状等にして用いられる。酸素吸収剤、ガス吸収剤、脱湿剤および調湿剤は、被保存物品に直接触れることは好ましくなく、通常は、例えば、紙、不織布またはプラスチック等を基材とする通気性包材に包装して包装体として使用される。また酸素吸収剤は、その一部あるいは全部を、ガス吸収剤さらには脱湿剤または調湿剤と一緒に包装体としても、また各々別の包装体としても良い。包装体の形態は必ずしも限定されず、目的に応じて、例えば、小袋、シート、ブリスター包装体等が挙げられる。包装体の包装材料および構成は特に限定されない。また防塵対策として、上記包装体を酸素、無機ガス、有機ガス及び水分の透過性に支障を来さず、かつ包装体から発生するダストを外部に放出させない無塵包材で更に覆い、二重包装体とすることも可能である。しかし包装体自体に防塵対策が施されている場合には、改めて無塵包材で覆う必要はない。

【0015】本発明に用いられるガス吸収剤としては、主に、酸素以外のガスを吸収するものであって、具体的には、被酸化主剤である不飽和基を有した液状炭化水素オリゴマーに脱酸素反応する前に含まれる揮発性の高い低分子量体あるいは脱酸素反応において生成する水素・一酸化炭素・二酸化炭素・炭化水素類・アルデヒド類・ケトン類・カルボン酸類等のガス成分並びに密閉する雰囲気中にある硫化水素、アンモニア等の腐食性ガス成分等を吸収する物であり、この目的を達成するものであれば特に限定するものではない。ガス吸収剤としては、酸化アルミニウム・モレキュラーシーブスに代表される合成ゼオライト、モルデナイト・エリオナイト等の天然ゼオライト、パーライト・酸性白土や活性白土等の粘土鉱物、シリカゲル等の多孔質ガラス、活性炭・活性炭素繊維・モレキュラーシービングカーボン・骨炭等の活性炭類、酸化カルシウム・酸化バリウム・酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属の酸化物、水酸化ナトリウム・水酸化カリウム・消石灰等の水酸化物、珪酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、高分子吸着剤、硫酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、ソーダ石灰、アスカライト、有機酸塩、有機アミン類等の吸収剤が挙げられる。また、ガス吸収剤として、被酸化主剤の担体に選定されるものを選び、ガス吸収能を持たせることも実用的な使用方法であり、この場合には改めてガス吸収剤を加える必要はない。更にこれらガス吸収剤は必ずしも単一物質である必要はなく、二種以上の混合物であっても良い。

【0016】本発明では保存する物品に応じて、脱湿剤を適宜用いることができる。例えば、金属製品の保存の

ような湿度を嫌う製品の保存の場合は積極的に脱湿剤を添加し実質的に除去することが好ましい。本発明に用いられる脱湿剤としては、シリカゲル、酸化アルミニウム、モレキュラーシーブスに代表される合成ゼオライト、モルデナイトやエリオナイト等の天然ゼオライト、パーライト、酸性白土や活性白土等の粘土鉱物、多孔質ガラス、珪酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、高分子吸着剤、活性炭、活性炭素繊維、モレキュラーシービングカーボン、骨炭、酸化カルシウム、硫酸カルシウム、塩化カルシウム、臭化カルシウム、酸化バリウム、臭化バリウム、過塩素酸バリウム、塩化マグネシウム、酸化マグネシウム、硫酸マグネシウム、過塩素酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、硫酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化カリウム、塩化亜鉛、臭化亜鉛、過塩素酸リチウム等の一般の脱湿剤から適宜選ぶことができる。また、脱湿剤として、被酸化主剤の担体やガス吸収剤に選定されるものを選び、脱湿能を持たせることも実用的な使用方法であり、この場合は、改めて脱湿剤を加える必要はない。さらに脱湿剤は必ずしも単一物質である必要はなく、二種以上の混合物であっても良い。

【0017】本発明では、紙・木などの相対湿度 40 ~ 60 % で保存することがより好ましい物品に対しては、積極的に調湿剤を添加することができる。本発明に用いられる調湿剤としては、密閉雰囲気中の相対湿度を所定の値に調湿するものであれば特に限定されないが、塩化バリウム二水塩・酢酸カリウム・酢酸ナトリウム三水塩・塩化カルシウム六水塩・硝酸カルシウム四水塩・硫酸カルシウム五水塩・三酸化クロム・シュウ酸二水物・リン酸二分の一水塩・臭化カリウム・フッ化カリウム・硫酸水素カリウム・ヨウ化カリウム・亜硝酸カリウム・炭酸カリウム二水塩・過クロム酸カリウム・塩化リチウム一水塩・酢酸マグネシウム四水塩・硝酸マグネシウム六水塩・塩化アンモニウム・硫酸アンモニウム・臭化ナトリウム・臭化ナトリウム二水塩・臭素酸ナトリウム・塩素酸ナトリウム・フッ化ナトリウム・ヨウ化ナトリウム・亜硝酸ナトリウム・炭酸ナトリウム十水塩・ニクロム酸ナトリウム二水塩・硫酸ナトリウム十水塩・硝酸鉛・硝酸亜鉛六水塩・硫酸亜鉛七水塩等の飽和水溶液を綿、紙または珪藻土等を含浸させたものが挙げられる。また、水／グリセリン混合溶液を綿、紙または珪藻土等を含浸させたもの等が挙げられる。また、平衡含水率分の水分を含んだ紙、綿、皮革、ゴム、木、木炭等も挙げられる。また更に、保存対象そのものが、紙、綿、皮革、ゴム、木、木炭等で調湿機能を持っている場合は、特に調湿剤を添加する必要はない。

【0018】本発明のガス吸収剤の使用量としては、ガス吸収剤の吸収能力により必要な量が変わってくるが、酸素吸収前に主剤に含まれるガスならびに酸素吸収後発生したガスを実質的に除去できる量を適宜選ぶ必要がある。

る。具体的には、被酸化主剤 100 重量部に対し、1～5,000 重量部の範囲である。

【0019】本発明では脱湿剤を用いる場合、脱湿剤の使用量としては、少なくともガスバリア性の密閉容器内の空間容積の水分を実質的に取り去った状態にできる量であり、好ましくは、その量の 1.1～500 倍の範囲であり、ガスバリア性の密閉容器のバリア性能に応じ適宜選ばれる。ここで、水分を実質的に取り去った状態とは、相対湿度 10% 以下、好ましくは 5% 以下、さらに好ましくは 1% 以下をいう。

【0020】本発明において調湿剤を用いる場合、調湿剤の使用量としては、少なくともガスバリア性の密閉容器内の相対湿度を各保存物品に対し所定の値に保つために必要な量であり、好ましくは、その量の 1.1～500 倍の範囲である。

【0021】本発明のガスバリア性の密閉容器は、目的に応じて、例えば、プラスチック容器、フィルム袋、金属容器、ガラス容器等で、ガスバリア性の高い容器が望ましい。例えばフィルム袋を例にとると、アルミニウム箔等の金属箔をラミネートしたフィルムや、酸化珪素や酸化アルミニウム等を蒸着したラミネートフィルム等のガスバリア性の高い材質の使用がより好ましい。ガスバリア性密閉容器のガスバリア性としては、25℃、60%RH における酸素透過度が 10ml / Day · atm 以下であり、かつ、40℃、90%RH における水蒸気透過度が 1g / Day 以下であることが好ましい。一方、保存物品を密閉保存するに際し、窒素、アルゴン等の乾燥不活性ガスで容器内を置換してもよく、ガス置換は、酸素吸収剤、ガス吸収剤、脱湿剤の使用量の低減につながる。

【0022】

【実施例】以下に本発明の実施例を示し、さらに具体的に説明する。なお、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

【0023】実施例 1

主剤として液状ブタジエンオリゴマー 1.10g、Cu、Fe、Co、Ni、Cr、Mn からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の塩としてナフテン酸 Mn 溶液 (Mn : 6wt%) 18.6mg、更に Ca、Pb、Zn からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の塩としてナフテ

ン酸 Zn 溶液 (Zn : 8wt%) 14.0mg を混合し均一溶液 (Mn : 0.1wt%、Zn : 0.1wt%) を得る。この均一溶液を天然ゼオライト 3.38g に担持した脱酸素用組成物を通気性包装材料 (紙/開孔ポリエチレン 内寸 45mm×90mm) の小袋に充填した後、小袋の周囲をヒートシールして脱酸素剤包装体を製造した。この脱酸素剤包装体を 25℃、60%RH の空気 500ml とともにアルミニウム箔ラミネートプラスチックフィルム袋 (サイズ 220mm×300mm、以下「A1 袋」という) に封入した。この袋を 25℃、60%RH の雰囲気中で保存し、脱酸素時間 (系内酸素濃度が 0.1% 以下になるまでの時間) を測定した。その結果を表 1 に示す。また、これとは別の新たな脱酸素剤包装体を 25℃、60%RH の空気 90ml (酸素 18ml) とともに A1 袋に封入し、24 時間後に系内酸素濃度が 0.1% 以下になり、18ml の酸素を吸収したことを確認した後、A1 袋より取り出した脱酸素剤包装袋を新たに 25℃、60%RH の空気 500ml とともに A1 袋に直ちに封入し、18ml の酸素を吸収した後の脱酸素時間を測定した。この結果も表 1 に示す。

【0024】実施例 2

実施例 1 でナフテン酸 Mn にかえてトール油脂肪酸 Mn を用いる以外は実施例 1 と同じにして行った。結果を表 1 に示す。

【0025】比較例 1

実施例 1 でナフテン酸 Zn 溶液を加えない以外は実施例 1 と同じにして行った。結果を表 1 に示す。

【0026】比較例 2

実施例 1 でナフテン酸 Mn 溶液を加えない以外は実施例 1 と同じにして行った。結果を表 1 に示す。

【0027】実施例 1 は Zn を加えることにより比較例 1 に比べて酸素吸収速度は向上し、18ml の酸素吸収後の酸素吸収速度の低下も抑制された。実施例 2 はナフテン酸 Mn をトール油脂肪酸 Mn に変えたが、効果は同様であった。また、比較例 2 では、ナフテン酸 Mn 溶液を加えずナフテン酸 Zn を加えただけであるが、酸素吸収は促進されなかった。

【0028】

【表 1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
主剤	液状ブタジ エンオリゴマー	液状ブタジ エンオリゴマー	液状ブタジ エンオリゴマー	液状ブタジ エンオリゴマー
Cu, Fe Co, Ni Cr, Mn からなる群	ナフテン酸 Mn	トール油 脂肪酸 Mn	ナフテン酸 Mn	なし
Ca, Pb, Zn からなる群	ナフテン酸 Zn	ナフテン酸 Zn	なし	ナフテン酸 Zn
酸素0.1%に 到達するまで の時間(酸素 18ml吸収前)	10時間	10時間	18時間	336時間 以上
酸素0.1%に 到達するまで の時間(酸素 18ml吸収後)	16時間	16時間	28時間	—

【0029】実施例3

主剤として液状イソブレンオリゴマー1. 10g、Cu、Fe、Co、Ni、Cr、Mnからなる群から選ばれる少なくとも1種の塩としてナフテン酸Co溶液(Co: 6wt%) 18.6mg、更にCa、Pb、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種の塩としてナフテン酸Pb溶液(Pb: 24wt%) 4.7mgを混合し均一溶液(Co: 0.1wt%、Pb: 0.1wt%)
30
を得る。この混合溶液を用いる以外は実施例1と同様にして行った。結果を表2に示す。

【0030】比較例3

実施例3でナフテン酸Pb溶液を加えない以外は実施例3と同じにして行った。結果を表2に示す。

【0031】比較例4

実施例3でナフテン酸Co溶液を加えない以外は実施例3と同じにして行った。結果を表2に示す。

【0032】実施例4

主剤としてスクアレン1. 10g、Cu、Fe、Co、Ni、Cr、Mnからなる群から選ばれる少なくとも1種の塩としてオレイン酸Cu溶液(Cu: 8wt%) 14.0mg、更にCa、Pb、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種の塩としてナフテン酸Ca溶液(Ca: 3wt%) 37.3mgを混合し均一溶液(Cu: 0.1wt%、Ca: 0.1wt%)
30
を得る。この混合溶液を用いる以外は実施例1と同様にして行った。結果を表2に示す。

【0033】比較例5

実施例4でナフテン酸Ca溶液を加えない以外は実施例4と同じにして行った。結果を表2に示す。

【0034】比較例6

実施例4でオレイン酸Cu溶液を加えない以外は実施例4と同じにして行った。結果を表2に示す。

【0035】

【表2】

	実施例3	比較例3	比較例4	実施例4	比較例5	比較例6
主剤	液状イソブレンオリゴマー	液状イソブレンオリゴマー	液状イソブレンオリゴマー	スチレン	スチレン	スチレン
Cu, Fe Co, Ni Cr, Mn からなる群	ナフテン酸 Co	ナフテン酸 Co	なし	オレイン酸 Cu	オレイン酸 Cu	なし
Ca, Pb, Zn からなる群	ナフテン酸 Pb	なし	ナフテン酸 Pb	ナフテン酸 Ca	なし	ナフテン酸 Ca
酸素0.1%に 到達するまで の時間(酸素 18ml吸収前)	48時間	72時間	336時間 以上	30時間	40時間	336時間 以上
酸素0.1%に 到達するまで の時間(酸素 18ml吸収後)	64時間	128時間	—	40時間	72時間	—

【0036】実施例5

主剤として大豆油1.10g、Cu、Fe、Co、Ni、Cr、Mnからなる群から選ばれる少なくとも1種の塩としてナフテン酸Fe溶液(Fe:5wt%)2.4mg、更にCa、Pb、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種の塩としてオクチル酸Zn溶液(Zn:8wt%)14.0mgを混合し均一溶液(Fe:0.1wt%、Zn:0.1wt%)を得る。この混合溶液を用いる以外は実施例1と同様にして行った。結果

を表3に示す。

【0037】比較例7

実施例5でオクチル酸Zn溶液を加えない以外は実施例5と同じにして行った。結果を表3に示す。

【0038】比較例8

実施例5でナフテン酸Fe溶液を加えない以外は実施例5と同じにして行った。結果を表3に示す。

【0039】

【表3】

	実施例5	比較例7	比較例8
主剤	大豆油	大豆油	大豆油
Cu、Fe Co、Ni Cr、Mn からなる群	ナフテン酸 Fe	ナフテン酸 Fe	なし
Ca、Pb、Zn からなる群	オクチル酸 Zn	なし	オクチル酸 Zn
酸素0.1%に 到達するまで の時間(酸素 18ml吸収前)	18時間	24時間	336時間 以上
酸素0.1%に 到達するまで の時間(酸素 18ml吸収後)	22時間	30時間	—

【0040】実施例6

主剤としてトール油脂肪酸1.10g、Cu、Fe、Co、Ni、Cr、Mnからなる群から選ばれる少なくとも1種の塩としてNiアセチルアセトナート(Ni:20wt%)56mg、更にCa、Pb、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種の塩としてZnアセチルアセトナート(Zn:25wt%)45mgを混合し均一溶液(Ni:1wt%、Zn:1wt%)を得る。この混合溶液を用いる以外は実施例1と同様にして行った。結果を表4に示す。

【0041】比較例9

実施例6でZnアセチルアセトナートを加えない以外は実施例6と同じにして行った。結果を表4に示す。

【0042】比較例10

実施例6でNiアセチルアセトナートを加えない以外は実施例6と同じにして行った。結果を表4に示す。

【0043】実施例7

主剤としてトール油脂肪酸0.88gと液状イソプレンオリゴマー(数平均分子量13,000、粘度13,000cP)0.22g、Cu、Fe、Co、Ni、Cr、Mnからなる群から選ばれる少なくとも1種の塩と

してCrアセチルアセトナート(Cr:15wt%)75mg、更にCa、Pb、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種の塩としてZnアセチルアセトナート(Zn:25wt%)45mgを混合し均一溶液(Cr:1wt%、Zn:1wt%)を得る。この混合溶液を用いる以外は実施例1と同様にして行った。結果を表4に示す。

【0044】比較例9

実施例7でZnアセチルアセトナートを加えない以外は実施例7と同じにして行った。結果を表4に示す。

【0045】実施例6はCa、Pb、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種の塩としZnを加えることにより比較例9に比べて酸素吸収速度は向上し、18mlの酸素吸収後の酸素吸収速度の低下も抑制された。また、実施例7もCa、Pb、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種の塩としZnを加えることにより比較例10に比べて酸素吸収速度は向上し、18mlの酸素吸収後の酸素吸収速度の低下も抑制された。

【0046】

【表4】

	実施例6	比較例9	比較例10	実施例7	比較例11
主剤	トル油脂 脂肪酸	トル油脂 脂肪酸	トル油脂 脂肪酸	トル油脂 脂肪酸+液 状イソプレ ンオリゴマ ー	トル油脂 脂肪酸+液 状イソプレ ンオリゴマ ー
Cu、Fe Co、Ni Cr、Mn からなる群	Niアセチルア セトナート	Niアセチルア セトナート	なし	Crアセチルア セトナート	Crアセチルア セトナート
Ca、Pb、Zn からなる群	Znアセチルア セトナート	なし	Znアセチルア セトナート	Znアセチルア セトナート	なし
酸素0.1%に 到達するまで の時間(酸素 18ml吸収前)	36時間	50時間	336時間 以上	32時間	41時間
酸素0.1%に 到達するまで の時間(酸素 18ml吸収後)	45時間	67時間	—	44時間	59時間

【0047】実施例8～実施例15および比較例12、

比較例13

30

実施例1におけるMnとZnの濃度を表5および表6の濃度

金属濃度(wt%) = 金属 × 100 / (被酸化主剤 + Cu、Fe、Co、Ni、Cr、Mnからなる群から選ばれる少なくとも1種の塩 + Ca、Pb、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種の塩)

になるように、ナフテン酸Mnの量とナフテン酸Znの量を変更した以外は実施例1と同じに行った。結果を表5および表6に示す。

【0048】

40

【表5】

	実施例 8	実施例 9	実施例 1	実施例 10	実施例 11	実施例 12	比較例 1
主剤	液体ナフ テン酸 ジマー	液体ナフ テン酸 ジマー	液体ナフ テン酸 ジマー	液体ナフ テン酸 ジマー	液体ナフ テン酸 ジマー	液体ナフ テン酸 ジマー	液体ナフ テン酸 ジマー
Mn濃度 (ナフテン酸Mn)	0.1 wt%	0.1 wt%	0.1 wt%	0.1 wt%	0.1 wt%	0.1 wt%	0.1 wt%
Zn濃度 (ナフテン酸Zn)	0.01 wt%	0.05 wt%	0.1 wt%	0.5 wt%	1 wt%	2 wt%	なし
Mn/Znの金 属重量比	1/ 0.1	1/ 0.5	1/1	1/5	1/10	1/20	—
酸素0.1%に到 達するまでの時 間(酸素18ml吸 収前)	15時間	10時間	10時間	8時間	7時間	10時間	18時間
酸素0.1%に到 達するまでの時 間(酸素18ml吸 収後)	24時間	16時間	15時間	12時間	10時間	14時間	28時間

【0049】

【表6】

10

20

$$\text{金属濃度} = \frac{\text{金属} \times 100}{\text{被酸化主剤} + \text{ナフテン酸Mn} + \text{ナフテン酸Zn}} \quad (\text{wt}\%)$$

30

40

50

	実施例13	比較例12	実施例14	比較例13
主剤	液状ナフタレン オリゴマー	液状ナフタレン オリゴマー	液状ナフタレン オリゴマー	液状ナフタレン オリゴマー
Mn濃度 (ナフテン酸Mn)	0.05 wt%	0.05 wt%	0.2 wt%	0.2 wt%
Zn濃度 (ナフテン酸Zn)	0.05 wt%	—	0.2 wt%	—
Mn/Znの金 属重量比	1/1	—	1/1	—
酸素0.1%に到 達するまでの時 間(酸素18ml吸 収前)	18時間	24時間	14時間	16時間
酸素0.1%に到 達するまでの時 間(酸素18ml吸 収後)	22時間	30時間	18時間	26時間

$$\text{金属濃度 (wt\%)} = \frac{\text{金属} \times 100}{\text{被酸化主剤+ナフテン酸Mn+ナフテン酸Zn}}$$

【0050】実施例15

実施例1の脱酸素剤包装袋の中に、脱湿剤として酸化カルシウム4.0gを加える以外は実施例1と同じに行った。結果を表7に示す。

【0051】実施例16

実施例1の脱酸素剤包装袋の中に、脱臭剤破砕状活性炭0.68gを加える以外は実施例1と同じに行った。結果を表7に示す。

30 【0052】実施例17

グリセリン92gに水8gをよく混ぜた混合物を、珪藻土300gに含浸させ調湿剤を作製した。実施例1の脱酸素剤包装袋の中に、この調湿剤9.0gを加える以外は実施例1と同じに行った。結果を表7に示す。

【0053】

【表7】

	実施例 1	実施例 15	実施例 16	実施例 17
主 剤	液状フタジエ ンオリコマー	液状フタジエ ンオリコマー	液状フタジエ ンオリコマー	液状フタジエ ンオリコマー
Cu、Fe、Co Ni、Cr、Mn からなる群	ナフテン酸 Mn	ナフテン酸 Mn	ナフテン酸 Mn	ナフテン酸 Mn
Ca、Pb、Zn からなる群	ナフテン酸 Zn	ナフテン酸 Zn	ナフテン酸 Zn	ナフテン酸 Zn
脱酸素用 組成物以外の 同封物質	なし	脱湿剤 (酸化 カルシウム)	脱臭剤 (破碎状 活性炭)	調湿剤 (グリセリン +水 /珪藻土)
酸素0.1%に到 達するまでの時 間(酸素18ml吸 収前)	10時間	10時間	10時間	10時間
酸素0.1%に到 達するまでの時 間(酸素18ml吸 収後)	16時間	16時間	16時間	16時間

【0054】

【発明の効果】本発明では、被酸化主剤である不飽和基
を有した脂肪族炭化水素および／または不飽和脂肪酸化
合物に対しCu、Fe、Co、Ni、Cr、Mnからな

る群から選ばれる少なくとも1種の塩と共にCa、P
b、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種の塩を
添加することにより酸素吸収速度が大幅に促進された酸
素吸収用組成物が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 渡辺 哲志
東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦
斯化学株式会社東京研究所内

(72)発明者 馬場 純子
東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦
斯化学株式会社東京研究所内

Fターム(参考) 3E067 AA11 AB01 AB41 AB49 AB81
AB99 EE25
4G066 AA05B AA17B AA61C AA70C
AB01B AB06B AB07A AB23B
BA12 BA13 BA42 CA02 CA37
CA43 EA07 FA03 FA12 FA37
4J002 ACO11 ACO31 ACO71 AC081
ACO91 AF031 BB171 BB181
BB201 BC031 BL011 BL021
BM001 CE001 CF011 CF211
CF241 CN021 DD068 DD077
DF037 DF038 DG038 DG047
DG058 EE047 EE048 EF046
EF056 EG038 EG047 EG087
EG088